

Finite Element Method를 사용하는 Phthalic Anhydride 생산을 위한 불균일 활성의 V_2O_5 - TiO_2 이중 촉매 충전층 반응기 해석

윤영삼 · 박판욱[†] · 노황래* · 정용욱**

부산대학교 화학공학과

*(주)LG화학 여천 VCM공장 PA 생산팀

**부경대학교 화학공학과

(1996년 10월 26일 접수, 1997년 4월 16일 채택)

Dual-Catalytic Fixed-Bed Reactor Analysis Using Finite Element Method for the Phthalic Anhydride Production over V_2O_5 - TiO_2 Catalyst with Non-Uniform Activities

Young Sam Yun, Pan Wook Park[†], Hwang Lae Rho* and Yong Ok Jeong**

Dept. of Chem. Eng., Pusan National University, Pusan, Korea

*LG LTD. PA Production Dept. Yochon VCM Plant

**Dept. of Chem. Eng., Pukyong National University, Pusan, Korea

(Received 26 October 1996; accepted 16 April 1997)

요 약

불균일 활성의 vanadia-titania 촉매를 이중층으로 충전시킨 이중 충전층 촉매 반응기를 o-xylene을 산소로 산화시켜 무수프탈산을 생산하는 고정층 반응기로 사용하였다. 이중층 반응기를 묘사하는 비정상상태, 2차원의 유사 균일상 모델을 구성하고, FEM으로 해석하였다. 무수프탈산 생산 공정인 이중 촉매 충전층 반응기에서 측정된 온도분포를 기준으로, 같은 조업조건하에서 이중 촉매 충전층 반응기의 유체 온도 분포와 이에 상응하는 냉매 온도 분포 및 냉매의 온도 분포를 조사하였다. 기준 온도 분포와 이중 촉매 충전층 반응기의 온도 분포에 대하여 같은 조업 조건하에서 균일 활성의 단일 촉매층 반응기 안의 유체의 온도, 냉매 온도 분포를 비교하였다. 이중 촉매층의 모델 예측은 실험결과와 온도 분포의 전 영역에 걸쳐 잘 일치하였으며, 단일 촉매층 반응기는 열점이 생기는 영역에서 이중 촉매층 반응기보다 높은 온도 상승을 일으켰다. 따라서, 활성도 분포를 가지는 이중 촉매 충전층 반응기를 이용하면 균일 활성도의 단일 촉매 충전층 반응기에서 일어나는 과도한 온도 상승을 억제시키는 역할을 하여 안전 조업을 할 수 있을 것으로 예측된다.

Abstract—A dual catalytic fixed-bed reactor packed with two layers of vanadia-titania catalyst having non-uniform activities is used as a fixed-bed reactor for oxidation of o-xylene by air into phthalic anhydride. Unsteady-state and two dimensional pseudohomogeneous model describing the dual catalytic fixed-bed reactor is simulated by using finite element method. We simulated fluid temperature profile and its corresponding concentration and coolant temperature profiles of the dual-catalytic fixed-bed reactor on the basis of the temperature profile measured from the reactor of the process producing phthalic anhydride in an industrial plant at the same operating conditions. We compared temperature, concentration and coolant temperature profiles of a uniform catalytic fixed-bed reactor with uniform activity with the standard(measured) profile and with the temperature profile of the dual-catalytic fixed-bed reactor at the same operating conditions. Model prediction of dual-catalytic fixed-bed reactor is in good agreement with experimental data over the entire range of the temperature profile, and uniform catalytic fixed-bed reactor generated higher temperature rise than non-uniform catalytic fixed-bed reactor in the hot spot region. Consequently, the dual-catalytic fixed-bed reactor with activity-profiled plays a decisive role to suppress excessive temperature rise of hot spot which is occurred in the uniform catalytic fixed-bed reactor, and it predicts safe operation of the reactor.

Key words: Dual-Catalytic Fixed-Bed Reactor, Finite Element Method, Hot Spot, Activity-Profiled

1. 서 론

촉매 충전층 반응기는 유체-고체계인 암모니아, 메탄올 및 비닐 아세테이트의 합성, 그리고 에틸렌, 메탄올, 나프탈렌, 벤젠, 부탄, o-xylene, SO_2 및 CO의 산화 반응에 널리 이용되고 있다. 일반적으로 촉매 충전층 반응기내의 기상 산화 반응 공정에서 가장 큰 문제는 심한 발열 반응때문에 충전층의 어느 위치에서 높은 온도 상승으로 인한 과도한 열점(hot spot)이 생성되어 반응기의 축 방향으로 심한 온도 경사가 생기는 현상이다. 온도 상승과 열점은 반응기의 입구 영역에서 생성되어 부반응을 일으킬 수 있고 높은 온도는 촉매의 수명을 단축시킬 수 있으며, 심할 경우는 연소 반응을 일으켜 폭발을 초래하는 위험성을 지니고 있다.

촉매 활성이 균일한 단일 촉매층의 반응기는 이와 같은 문제들을 해결하는데 극히 제한적인 조업조건을 지니고 있다. 특히 온도 또는 농도 일방질주(runaway)와 매개변수 감응도(parametric sensitivity)는 단일 촉매층 반응기내의 발열 반응에서 더욱 민감하다[1, 2].

고정층 촉매상에서 높은 발열 반응에 의한 과도한 온도 상승과 열점 생성을 억제하기 위한 촉매 반응기설계는 반응물과 생성물의 상대적인 산성도에 따라 산성 또는 알칼리성 조촉매를 촉매에 첨가하여 촉매 표면 활성점의 산성도를 조절, 활성이 다른 두 가지 이상의 활성도 분포를 가지는 촉매 반응기를 설계하는 것이다[3].

최근에 생산 공정에서 사용되고 있는 무수프탈산과 무수마레인산을 생산하는 공정의 촉매 충전층 반응기는 활성이 다른 이중층 촉매 반응기이다[4].

고정층 반응기내의 촉매의 활성분포는 직접 측정법이 아니고 반응기 출구의 조성과 반응기 내부의 온도분포를 측정하는 간접적인 방법으로부터 추정할 수 있다.

다른 간접적인 방법은 반응기모델을 사용하여 직접 측정된 반응기내의 온도분포에 일치하는 온도분포와 이 온도분포에 상응하고 입출구농도와 일치하는 반응기내의 농도분포를 모사함으로써 단일 층 또는 이중 촉매층의 촉매활성도를 산정하는 방법이 있다. 촉매층의 활성도의 추정은 촉매의 재생 또는 새로운 촉매를 교체하는 최적 스케줄(optimum schedule)을 결정할 수 있는 중요한 수단이 된다. 그러므로, 발열 반응을 수반하는 촉매 고정층 반응기를 설계하는 엔지니어는 여러 가지 매개 변수값을 사려 분별있게 조절함으로써 과도한 열점 생성 억제, 온도 일방 질주 방지 및 매개 변수 감응도를 최소화할 수 있도록 하여 안전 조업을 보장할 수 있는 최적의 반응기를 설계하여야 한다. 또한, 생산 현장에서 반응기의 조업과 운전을 관리하는 엔지니어는 최적 조업 조건하에서 반응기를 운전하지만, 반응물의 농도, 온도 및 유량과 냉매의 온도, 유량과 같은 조작 조건의 외란이 반응기의 거동에 중대한 영향을 미칠 수 있으므로 외란에 대한 반응기 안에서의 제현상을 사전에 예상함으로써 안전 조업은 물론 생산성을 높일 수 있는 효율적인 관리를 기대할 수 있다. 특히 조업 시간의 경과에 따른 촉매 수명의 단축은 수율 감소의 원인이 되므로, 현장의 화학 기술자는 안전 조업 범위내에서 조작 조건(반응물의 온도, 농도 및 유량)을 변화시켜 수율 감소를 최소화할 수 있는 기술적인 정보가 절실히 요구된다. 또한 조업 중 기계적인 결함, 급격한 수율 감소, 갑작스런 온도 상승 및 공정 제어 고장에 의한 조업 중단(shutdown)과 같은 불의의 반응기 재난이 생길 경우 원인 규명에 대한 지식이 필요하게 된다. 공장을 운전하는 엔지니어는 정상 상태의 운전 조작과 공정 제어에서 발생하는 고장의 발견, 수리 및 조정과 문제 처리를 원활히 하계끔 훈련되어 있어야 한다.

반응기 설계자는 실험실 규모(bench-scale)와 공장 규모(pilot-plant scale)의 반응기 실험을 통하여 측정된 농도와 온도 분포에 대하여 다양한 매개 변수간의 인과 응보 관계를 제공하는 모델식에 적합한

수치 방법을 적용하여 반응기 거동을 예측하여 실제 현장 반응기 설계시 기초 자료로 사용한다.

촉매 충전층 반응기의 모델식은 혼합 세포 모델(mixing cell model), 유사 균일상 모델(pseudohomogeneous model) 그리고 불균일상 모델(heterogeneous model)로 구별된다. 이들 모델식의 모사(simulation)에 사용되는 대표적인 수치 방법은 finite difference method(FDM), orthogonal collocation method(OCM) 또는 orthogonal collocation on finite element method(OCFEM)가 널리 사용되어 왔다. Pirkle 등[5, 6]은 활성이 다른 V_2O_5 - TiO_2 이중 촉매 충전층 반응기내에서 o-xylene의 산화 반응의 유사 균일상 모델에 OCFEM을 적용하여 반응물의 유입 온도(T_0)와 냉매의 유입 온도(T_c)를 동일($T_0=T_c$)하게 하고 T_0 와 T_c 및 유입 반응물의 농도 변화에 대한 반응기내의 온도 분포를 모사하여 매개 변수 감응도를 예측하였으며, 1-D와 2-D 모델의 온도 분포를 비교하였다. Nikolov와 Anastasov[3, 13]는 o-xylene 산화로 부터 무수프탈산 제조 반응기의 2차원 불균일상 모델에 FDM을 적용하여 반응기의 축 및 반경 방향의 온도 분포와 유입 온도와 냉매 온도 변화의 영향을 모사하였다.

구조 역학의 응력 해석, 유체 역학과 열전달 문제를 해석하는데 주로 사용되고 있는 finite element method(FEM)은 촉매 입자 내부의 반응에 대한 확산-반응(diffusion-reaction) 문제 해석에 응용[8-11]된 바 있으나 아직 촉매 충전층 반응기의 대류-확산-반응(convection-diffusion-reaction) 문제 해석에 적용된 바 없다.

본 연구는 촉매 충전층 반응기내에서 높은 발열 반응을 가지는 대표적인 반응계인 V_2O_5 - TiO_2 촉매상에서 o-xylene의 기상 산화로 부터 무수 프탈산을 제조하는 공정을 선택하여 2차원, 비정상 상태의 유사균일상 모델의 모사에 FEM을 적용하는 과정을 기술[19]하고 이중 촉매 충전층내에서 일어나는 축 및 반경방향의 온도와 농도 분포를 실제 무수프탈산 생산 공정에서 측정된 축 방향의 온도 분포에 의해 검증함으로써 반응기의 설계 자료와 반응기의 조업 조건 변화에 의한 매개변수 감응도를 해석할 수 있는 적합한 매개변수값들을 구하는데 목적이 있다.

2. 무수 프탈산의 생산 공정과 온도 분포 측정

활성이 다른 V_2O_5 - TiO_2 이중층 촉매상에서 산소에 의한 o-xylene의 산화로부터 무수프탈산의 제조 공정을 Fig. 1에 도시하였다. 반응

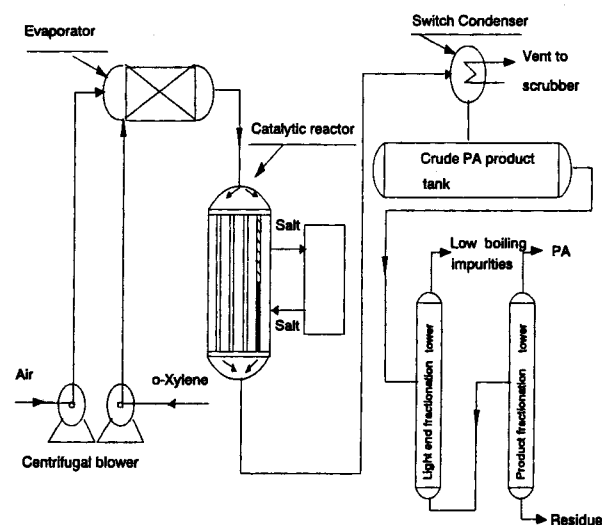


Fig. 1. Industrial multitubular fixed-bed reactor for phthalic anhydride production.

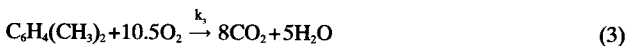
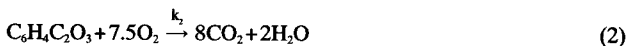
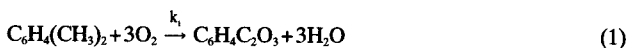
관의 상부 촉매층은 산성인 V_2O_5 - TiO_2 에 알칼리성 조촉매로서 산화물이나 염 형태의 다른 원소를 첨가함으로써 유입 반응물인 알칼리성의 o-xylene의 표면 흡착을 감소시켜 반응기 입구 영역에서 온도 경사를 조절하는 역할을 하며, 하부 촉매층은 V_2O_5 - TiO_2 에 산성 조촉매를 첨가함으로써 상부 촉매층에서 생성된 산성의 무수 프탈산의 흡착을 억제하여 생성물의 산화를 방지하고 미반응물의 흡착을 촉진하여 o-xylene의 전환율을 증가시킨다. 한 개의 반응기 크기는 직경이 2.54 cm, 길이는 3.20 m이며, 반응기 윗부분은 반응물의 예열부이다. 공기와 o-xylene은 원심펌프로부터 공급되며 예열기에서 가열된 후 o-xylene의 증발기를 통하여 공기와 o-xylene의 혼합반응물이 반응기 입구로 유입된다. 반응관은 활성이 다른 V_2O_5 - TiO_2 촉매가 상·하부에 이중층으로 충전된 한 개 이상의 반응기로 배열되어 있으며, o-xylene의 높은 발열 반응열은 반응관 외벽에서 molten salt ($KNO_3:NaNO_2=59:41\%$)의 냉매에 의해 제거된다. 반응기는 반응관과 냉각관이 tube-and-shell형으로 배열되어 향류 흐름이며, 반응물의 유입 온도와 냉매의 유입 온도는 동일하게 조작된다. 반응기내에서 o-xylene의 산화 반응은 입구온도 160-180 °C, 공기와 o-xylene의 몰 비는 16-20:1, 냉매입구온도는 350-370 °C이며 압력은 대기압 하에서 행해진다.

반응기내의 축방향 온도분포는 반응관의 중심으로부터 같은 거리에 위치한 11개의 반응기에 각각 위치를 달리한 열전대를 설치하여 측정하였다. 새로운 촉매를 반응기에 충전하여 정상조업으로부터 4개월 후의 온도분포를 측정하였다. 실측된 온도분포는 이중층 촉매 활성을 간접적으로 추정할 수 있는 모델의 모사에 기준온도분포가 된다.

3. 반응계와 반응 속도

불활성 자기로 성형된 비다공성 세라믹스 고리(ring)형 펠렛(pellet) 외곽 표면에 얇은 피막으로 피복된 V_2O_5 - TiO_2 촉매상에서 o-xylene의 산화 반응은 한 개의 병렬과 두 개의 연속 반응기구[2], o-tolualdehyde과 phthalide와 같은 두 가지 중간 생성물을 고려한 redox 반응계[12], Langmuir-Hinshelwood[L-H]형 반응 속도식[13] 그리고 최근에 ORES-AOR(oxidized and reduced sites-aromatic compound oxidation reaction)[14] 반응속도 모델이 제안되었다.

본 연구는 활성이 다른 이중 촉매층 반응기 모델의 모사에 현재까지 적용된 바 없는 FEM의 적용 타당성을 검증하는 것이 목적이므로 Froment[2]와 다른 연구자들에 의해 널리 적용된 바 있는 다음의 3단계 반응기구의 반응 속도 모델로서 Arrhenius형을 선택하였다. L-H형의 반응속도식을 사용하는 ORES-AOR형의 반응 속도모델에 대한 이중 촉매 충전층 반응기에 대한 해석은 본 연구의 부속 연구과제가 될 것이다.



(1)은 o-xylene의 산화로부터 무수 프탈산 생성 반응, (2)는 생성된 무수 프탈산의 산화 반응, 그리고 (3)은 o-xylene의 완전 산화 반응이다. 이들 세 단계 반응에 대한 반응 속도식[2]은 아래와 같다.

$$r_A = y_o(k_1 + k_2)C_A \quad (4)$$

$$r_B = y_o(k_1C_A - k_2C_B) \quad (5)$$

$$r_C = y_o(k_1C_B + k_3C_A) \quad (6)$$

$$k_i = k_{oi} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad (7)$$

$$(-\Delta H_1)r_A = (-\Delta H_2)r_B + (-\Delta H_3)r_C \quad (8)$$

4. 고정층 촉매 반응기의 모델식

일반적으로 고정층 촉매 반응기는 반응 속도와 반응기 구조 및 조작 조건에 따라 발열 또는 흡열, 등은 또는 비등은, 단열 또는 비단열, 일차원 또는 이차원의 유사 균일상이나 불균일상 모델에 의해 기술된다.

고발열 반응이 수반되는 촉매 충전층 반응기는 반응기 입구에서 반응물의 유입 조건(온도, 농도, 유량)과 냉매의 유입 조건(온도, 유량)의 작은 변화에 대단히 민감하다. 이러한 촉매 충전층 반응기 모델링에 사용한 가정은 아래와 같다.

(1) 고발열 반응에 의해 생성되는 열이 축 및 반경 방향으로 전달될 시간적인 여유를 갖지 못하여 반응기의 축 및 반경 방향으로의 온도와 농도 분포를 생성하므로 2차원 모델로 한다.

(2) 활성을 가진 미세한 촉매 입자(V_2O_5 - TiO_2 /조촉매)가 불활성 세라믹 외곽 표면에 얇은 피막으로 도포되어 있으므로, 반응은 촉매의 외곽 표면에서만 일어나므로 유사 균일상 모델로 한다.

(3) 촉매 pellet의 물성치는 일정한 값이고, 유체와 관벽간의 총괄 열전달 계수값은 일정하다.

(4) 반응기 반경 방향의 유효 열 및 물질 전달 계수 값은 일정하다.

(5) 반응물에 대한 경계 조건은 Dankwerts 경계 조건을 사용한다.

(6) 생성물의 유입 농도, 반응물의 유입 온도 및 관벽 냉매의 입·출구 온도를 경계 조건으로 한다.

(7) 반응기내에서 유체의 밀도는 온도의 함수로서 이상 기체 법칙을 사용해서, 유속은 질량 보존의 법칙으로부터 계산한다.

(8) 촉매 충전층에 의한 압력 손실은 Ergun[17]식을 사용하여 계산한다.

위와 같은 가정을 사용 모델링한 2차원, 비정상 상태의 유사 균일상 모델에 대한 무차원 변환식은 다음과 같다.

유체에 대한 무차원 에너지 수지식:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{1}{Pe_H} \left(\frac{d_p}{R_i} \right) \left(\frac{\epsilon L}{R_i} \right) \left[\frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \frac{\partial \theta}{\partial \xi} \right) \right] - u^* \cdot Cp^* \frac{\partial \theta}{\partial \eta} \\ \epsilon B_1 Da_1 \phi_1 \exp\left(-\frac{\gamma}{\theta}\right) - \epsilon B_1 Da_2 \phi_2 \exp\left(-\frac{\gamma_{a_{21}}}{\theta}\right) \\ + \epsilon B_3 Da_2 \phi_2 \exp\left(-\frac{\gamma_{a_{21}}}{\theta}\right) + \epsilon B_3 Da_3 \phi_1 \exp\left(-\frac{\gamma_{a_{31}}}{\theta}\right) \end{aligned} \quad (9)$$

무차원 물질 수지식(o-xylene, PA):

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi_1}{\partial \tau} = \frac{1}{Pe_M} \left(\frac{d_p}{R_i} \right) \left(\frac{L}{R_i} \right) \left[\frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \frac{\partial \phi_1}{\partial \xi} \right) \right] - \frac{u^*}{\epsilon} \frac{\partial \phi_1}{\partial \eta} \\ - \frac{\phi_1}{\epsilon} \frac{\partial u^*}{\partial \eta} - y_o Da_1 \phi_1 \exp\left(-\frac{\gamma}{\theta}\right) - y_o Da_3 \phi_1 \exp\left(-\frac{\gamma_{a_{31}}}{\theta}\right) \end{aligned} \quad (10)$$

$$\frac{\partial \phi_2}{\partial \tau} = \frac{1}{Pe_M} \left(\frac{d_p}{R_i} \right) \left(\frac{L}{R_i} \right) \left[\frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \frac{\partial \phi_2}{\partial \xi} \right) \right] - \frac{u^*}{\epsilon} \frac{\partial \phi_2}{\partial \eta}$$

$$-\frac{\phi_2}{\varepsilon} \frac{\partial u^*}{\partial \eta} + y_o Da_1 \phi_1 \exp\left(\frac{-\gamma}{\theta}\right) + y_o Da_2 \phi_2 \exp\left(\frac{-\gamma a_{21}}{\theta}\right) \quad (11)$$

냉매에 대한 무차원 에너지 수지식:

$$\frac{\partial \theta_c}{\partial \tau} = -\frac{u_c}{u_o} \frac{\partial \theta_c}{\partial \eta} + \beta(\theta - \theta_c) \quad (12)$$

초기 및 경계 조건:

$$\theta = 1, \theta_c = 1, \phi_1 = 1, \phi_2 = 0 \quad \text{at } \tau = 0 \quad (13)$$

$$\frac{\partial \phi_1}{\partial \xi} \Big|_{\eta=0} = Pe_m (\phi_1|_{\eta=0-} - \phi_1|_{\eta=0+}), \phi_2 = 0 \quad \text{at } \eta = 0 \text{ and } 0 \leq \xi \leq 1 \quad (14)$$

$$\theta = 1 \quad \text{at } \eta = 0 \text{ and } 0 \leq \xi \leq 1 \quad (15)$$

$$\frac{\partial \phi_1}{\partial \xi} = \frac{\partial \phi_2}{\partial \xi} = 0 \quad \text{at } \xi = 0 \text{ and } \eta = 1 \quad (16)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial \xi} = 0 \quad \text{at } \xi = 0 \text{ all } \eta \quad (17)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial \xi} = -Bi(\theta - \theta_c) \quad \text{at } \xi = 1 \quad (18)$$

무차원 매개 변수:

$$\eta = \frac{z}{L}, \xi = \frac{r}{R_i}, Bi = \frac{U \cdot R_i}{\lambda_{er}}, \theta = \frac{T}{T_o}, \theta_c = \frac{T_c}{T_o}$$

$$\gamma = \frac{E_A}{RT_o}, \phi_1 = \frac{C_A}{C_{A0}}, \phi_2 = \frac{C_B}{C_{A0}}, Pe_M = \frac{u_o d_p}{D_{er}}, \tau = \frac{u_o t}{L}$$

$$Pe_H = \frac{(\rho C_p)_m u_o d_p}{\lambda_{er}}, B_1 = \frac{(-\Delta H_1) C_{A0} y_o}{(\rho C_p)_m T_o}, B_3 = \frac{(-\Delta H_3) C_{A0} y_o}{(\rho C_p)_m T_o}$$

$$Da_1 = \frac{Lk_{01}}{u_o}, Da_2 = \frac{Lk_{02}}{u_o}, Da_3 = \frac{Lk_{03}}{u_o}, a_{21} = \frac{E_B}{E_A}, a_{21} = \frac{E_C}{E_A}$$

$$Cp^* = \frac{(\rho C_p)_f}{(\rho C_p)_m}, u^* = \frac{u_f}{u_o}, \beta = \frac{(L \cdot U \cdot A)}{u_o (\rho C_p)_c} \quad (19)$$

여기서, $(\rho C_p)_m = [(\rho C_p)_f \varepsilon + (\rho C_p)_s (1 - \varepsilon)]$

5. Finite Element 구성

Fig. 2는 총 길이가 3.2m이고 직경이 2.54cm인 한 개의 축 대칭 이중층 촉매 반응관이다. 반응관 입구의 0.5m는 불활성충전층, 1.4m는 상부 촉매층, 1.18m는 하부 촉매층, 0.12m는 하단 지지부로 구성되어 있다. 모델식들을 finite element 식으로 구성하기 위하여 한 개의 반응관의 전 영역을 축방향으로 40개의 요소로, 그리고 반경 방향으로 6개의 요소로 discretization하였다. 반응은 II와 III 영역에서 일어나고 냉매의 냉각 효과는 반응관의 벽 축을 따라 일어나므로 반응관 내부의 온도와 농도 분포는 축 및 반경 방향으로 생기며, 냉매의 온도 분포는 축 방향으로만 일어나므로 각 요소의 결점(nodal point)에서 공정 변수(온도와 농도)에 대한 finite element식의 프로그램이 반응관의 영역 I, II, III 및 IV와 냉매 영역 V로 구별하여 전산 되게끔 세분하였다. Fig. 2의 요소화로 세분된 반응관에서 한 개의 요소를 발췌하여 이 요소의 각 결점에 finite element식을 적용한 구성식의 예를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3은 축 방향으로 1과 4 및 2와 5의 네 개의 결점, 반경방향으로 1과 2 및 4와 5의 네 개의 결점, 냉매 영역(V)은 축 방향으로 3과 6의 두 개의 결점, 반응관의 입·출구는 g-type(기지값) 경계 조건을 나타낸다. 결점 1, 2, 4 및 5에서 팔호 안의 세 개의 숫자는 finite element 구성식 중의 미지 함수(반응물의

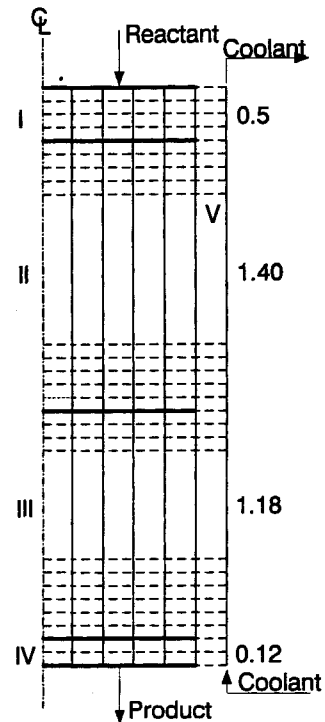


Fig. 2. Cross section of phthalic anhydride synthesis reactor.

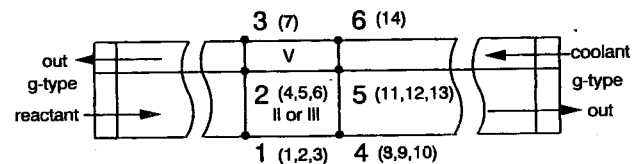


Fig. 3. An example matrix entries for 6 node.

온도, o-xylene의 농도, PA의 농도)로 표기되며, 냉매 영역의 결점 3과 6에서 팔호 안의 숫자는 냉매의 온도만을 나타낸다. Fig. 3은 반응관 영역과 인접 냉매 영역에서 각각 한 개의 요소와 각 영역의 입구에서 g-type 경계 조건으로 구성되어 2개의 요소의 6-node에 대한 미지 함수들을 구할 수 있는 요소 기준(element level)의 matrix를 구성하는 예를 도시한 것이다. 결점 3과 6은 반응관 벽에서 냉각 효과를, 결점 2와 5는 반응관 벽 안쪽에서, 그리고 결점 1과 4는 반응관 내부에서 반응물과 생성물의 온도와 농도 분포를 나타낸다.

6. Finite Element의 해

Fig. 2의 I, II, III 및 IV 영역에서 각 요소의 결점에 모델식 (9)-(11)과 초기 및 경계 조건을, 그리고 냉매 영역(V)에서 각 요소의 결점에 냉매의 에너지 수지식 (12)와 초기 및 경계 조건을 적용하기 위하여 각 모델식에 weighted residual을 적용하여 요소의 전 영역을 적분하면 모델식의 weighted residual은 직교성이 되어야 한다. 따라서, 초기 조건과 경계 조건 식 (13)(18)을 받고 있는 식 (9)-(12)의 weak form은 각각 식 (20)-(23)로 변환된다.

$$\int W \frac{\partial \theta}{\partial \tau} \xi d\Omega + \int W u^* c_p^* \frac{\partial \theta}{\partial \eta} \xi d\Omega + \int \frac{\partial W}{\partial \xi} \frac{1}{Pe_H} \left(\frac{d_p}{R_i} \right) \left(\frac{\varepsilon L}{R_i} \right) \frac{\partial \theta}{\partial \xi} \xi d\Omega$$

$$- \int W \frac{1}{Pe_H} \left(\frac{d_p}{R_i} \right) \left(\frac{\varepsilon L}{R_i} \right) \frac{\partial \theta}{\partial \xi} \xi d\Omega - \int \varepsilon W B_1 Da_1 \phi_1 \exp\left(-\frac{\gamma}{\theta}\right) \xi d\Omega$$

$$\begin{aligned}
& + \int \varepsilon W B_1 D a_2 \varphi_2 \exp\left(-\frac{\gamma a_{21}}{\theta}\right) \xi d\Omega - \int \varepsilon W B_3 D a_2 \varphi_2 \exp\left(-\frac{\gamma a_{21}}{\theta}\right) \xi d\Omega \\
& - \int \varepsilon W B_3 D a_3 \varphi_1 \exp\left(-\frac{\gamma a_{31}}{\theta}\right) \xi d\Omega = 0
\end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned}
& \int W \frac{\partial \varphi_1}{\partial \tau} \xi d\Omega + \int W \frac{u^*}{\varepsilon} \frac{\partial \varphi_1}{\partial \eta} \xi d\Omega + \int W \frac{\varphi_1}{\varepsilon} \frac{\partial u^*}{\partial \eta} \xi d\Omega \\
& - \int W \frac{1}{Pe_M} \left(\frac{d_p}{R_t}\right) \left(\frac{L}{R_t}\right) \frac{\partial \varphi_1}{\partial \xi} \xi d\Gamma \\
& + \int \frac{\partial W}{\partial \xi} \frac{1}{Pe_M} \left(\frac{d_p}{R_t}\right) \left(\frac{L}{R_t}\right) \frac{\partial \varphi_1}{\partial \xi} \xi d\Omega \\
& - \int W y_o D a_1 \varphi_1 \exp\left(-\frac{\gamma}{\theta}\right) \xi d\Omega \\
& - \int W y_o D a_3 \varphi_1 \exp\left(-\frac{\gamma a_{31}}{\theta}\right) \xi d\Omega = 0
\end{aligned} \quad (21)$$

$$\begin{aligned}
& \int W \frac{\partial \varphi_2}{\partial \tau} \xi d\Omega + \int W \frac{u^*}{\varepsilon} \frac{\partial \varphi_2}{\partial \eta} \xi d\Omega + \int W \frac{\varphi_2}{\varepsilon} \frac{\partial u^*}{\partial \eta} \xi d\Omega \\
& + \int \frac{\partial W}{\partial \xi} \frac{1}{Pe_M} \left(\frac{d_p}{R_t}\right) \left(\frac{L}{R_t}\right) \frac{\partial \varphi_2}{\partial \xi} \xi d\Omega \\
& - \int W \frac{1}{Pe_M} \left(\frac{d_p}{R_t}\right) \left(\frac{L}{R_t}\right) \frac{\partial \varphi_2}{\partial \xi} \xi d\Gamma \\
& - \int W y_o D a_1 \varphi_1 \exp\left(-\frac{\gamma}{\theta}\right) \xi d\Omega \\
& - \int W y_o D a_2 \varphi_2 \exp\left(-\frac{\gamma a_{21}}{\theta}\right) \xi d\Omega = 0
\end{aligned} \quad (22)$$

냉매에 대하여 :

$$\begin{aligned}
& \int W \frac{\partial \theta_c}{\partial \tau} d\Omega + \int W \frac{u_c}{u_o} \frac{\partial \theta_c}{\partial \eta} d\Omega - \int W \beta(\theta - \theta_c) d\Omega \\
& - \int W \frac{u_c}{u_o} Bi \theta_c d\Gamma = 0
\end{aligned} \quad (23)$$

식 (20)의 좌변 첫째 항을 RMT, 2, 3항을 RTT, 그리고 4, 5, 6과 7항을 RT라 두면 식 (20)은 간단히 식 (24), 마찬가지로 방법으로 식 (21)-(23)도 식 (25)-(27)로 나타낼 수 있다.

$$RMT + RST + RT = 0 \quad (24)$$

$$RMCA + RSCA + RCA = 0 \quad (25)$$

$$RMCB + RSCB + RCB = 0 \quad (26)$$

$$RMTC + RSTC - RSBC = 0 \quad (27)$$

여기서 RM항은 시간 적분 항이고 RS항은 convection-diffusion 항을 포함하고 RT는 에너지 수지식의 반응항이고 RCA는 주변응의 농도 식의 반응항이고 RCB는 목적 생성물 농도 식의 반응항이다.

고도의 비선형의 반응항을 Newton-Raphson scheme으로 선형화 하면 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned}
RTT = & - \int \varepsilon W B_1 D a_1 \varphi_1 \frac{\gamma}{\theta^2} \exp\left(-\frac{\gamma}{\theta}\right) \xi d\Omega \\
& + \int \varepsilon W B_1 D a_2 \varphi_2 \frac{\gamma a_{21}}{\theta^2} \exp\left(-\frac{\gamma a_{21}}{\theta}\right) \xi d\Omega
\end{aligned}$$

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	*	○	□	*	○	□		*	○	□	*	○	□	
2	○	△	△	○	△	△		○	△	△	○	△	△	
3	■	▽	●	■	▽	●		■	▽	●	■	▽	●	
4	*	○	□	*	○	□	△, ○	*	○	□	*	○	□	
5	○	△	△	○	△	△		○	△	△	○	△	△	
6	■	▽	●	■	▽	●		■	▽	●	■	▽	●	
7				▽, ■			△, ○							▽, ■
8	*	○	□	*	○	□		*	○	□	*	○	□	
9	○	△	△	○	△	△		○	△	△	○	△	△	
10	■	▽	●	■	▽	●		■	▽	●	■	▽	●	
11	*	○	□	*	○	□		*	○	□	*	○	□	△, ○
12	○	△	△	○	△	△		○	△	△	○	△	△	
13	■	▽	●	■	▽	●		■	▽	●	■	▽	●	
14							△, ○				△, ○			▽, ■

Fig. 4. Matrix entries for the example mesh corresponding to Fig. 3.

$$- \int \varepsilon W B_3 D a_2 \varphi_2 \frac{\gamma a_{21}}{\theta^2} \exp\left(-\frac{\gamma a_{21}}{\theta}\right) \xi d\Omega$$

$$- \int \varepsilon W B_3 D a_3 \varphi_1 \frac{\gamma a_{31}}{\theta^2} \exp\left(-\frac{\gamma a_{31}}{\theta}\right) \xi d\Omega$$

$$RTA = - \int \varepsilon W B_1 D a_1 \exp\left(-\frac{\gamma}{\theta}\right) \xi d\Omega$$

$$- \int \varepsilon W B_3 D a_3 \exp\left(-\frac{\gamma a_{31}}{\theta}\right) \xi d\Omega$$

$$RTB = \int \varepsilon W B_1 D a_2 \exp\left(-\frac{\gamma a_{21}}{\theta}\right) \xi d\Omega$$

$$- \int \varepsilon W B_3 D a_2 \exp\left(-\frac{\gamma a_{21}}{\theta}\right) \xi d\Omega$$

$$RCAT = - \int W y_o D a_1 \varphi_1 \frac{\gamma}{\theta^2} \exp\left(-\frac{\gamma}{\theta}\right) \xi d\Omega$$

$$- \int W y_o D a_3 \varphi_1 \frac{\gamma a_{31}}{\theta^2} \exp\left(-\frac{\gamma a_{31}}{\theta}\right) \xi d\Omega$$

$$RCAA = - \int W y_o D a_1 \exp\left(-\frac{\gamma}{\theta}\right) \xi d\Omega$$

$$- \int W y_o D a_3 \exp\left(-\frac{\gamma a_{31}}{\theta}\right) \xi d\Omega$$

$$RCAB = 0.0$$

$$RCBT = - \int W y_o D a_1 \varphi_1 \frac{\gamma}{\theta^2} \exp\left(-\frac{\gamma}{\theta}\right) \xi d\Omega$$

$$- \int W y_o D a_2 \varphi_2 \frac{\gamma a_{21}}{\theta^2} \exp\left(-\frac{\gamma a_{21}}{\theta}\right) \xi d\Omega$$

Table 1. Explicit equation for the matrix entries corresponding to Fig. 3

Symbols	Explicit expressions
\star	$\int N_A N_B \xi d\Omega + \alpha \Delta t \int \left(N_A u' c_p N_{B,\eta} + N_{A,\xi} \frac{1}{Pe_h} \left(\frac{d_p}{R_t} \right) \left(\frac{eL}{R_t} \right) N_{B,\xi} + N_{A,RTT} \right) \xi d\Omega$
\odot	$\alpha \Delta t \int (N_A RTA) \xi d\Omega$
\square	$\alpha \Delta t \int (N_A RTB) \xi d\Omega$
Δ	$\int N_A N_B \xi d\Omega + \alpha \Delta t \int \left(\frac{u'}{\varepsilon} N_A N_B N_{B,\eta} + \frac{1}{\varepsilon} N_A N_B N_{B,\eta} + N_{A,\xi} \frac{1}{Pe_M} \left(\frac{d_p}{R_t} \right) \left(\frac{L}{R_t} \right) N_{B,\xi} + N_A RCAA \right) \xi d\Omega$
\ominus	$\alpha \Delta t \int (N_A RCAT) \xi d\Omega$
\blacktriangle	$\alpha \Delta t \int (N_A RCAB) \xi d\Omega$
\bullet	$\int N_A N_B \xi d\Omega + \alpha \Delta t \int \left(\frac{u'}{\varepsilon} N_A N_B N_{B,\eta} + \frac{1}{\varepsilon} N_A N_B N_{B,\eta} + N_{A,\xi} \left(\frac{d_p}{R_t} \right) \left(\frac{L}{R_t} \right) \frac{1}{Pe_m} N_{B,\xi} + N_A RCBB \right) \xi d\Omega$
\blacksquare	$\alpha \Delta t \int (N_A RCBT) \xi d\Omega$
∇	$\alpha \Delta t \int (N_A RCBA) \xi d\Omega$
\blacklozenge	$\alpha \Delta t \int (N_A u' Bi N_B) \xi d\Omega (\xi = 1 \text{ at wall})$
\heartsuit	$\int (N_A N_B) d\Omega + \alpha \Delta t \int (u' \cdot N_A N_{B,\eta}) d\Omega$
\oplus	$-\alpha \Delta t \int (\beta \cdot N_A N_B) d\Omega$
\otimes	$\alpha \Delta t \int (\beta \cdot N_A N_B) d\Omega$
\diamondsuit	$\alpha \Delta t \int \left\{ N_A \frac{1}{Pe_h} \left(\frac{d_p}{R_t} \right) \left(\frac{eL}{R_t} \right) N_{B,\xi} \right\} \xi d\Omega$

$$RCBA = - \int Wy_o Da_1 \exp \left(- \frac{\gamma}{\theta} \right) \xi d\Omega$$

$$RCBB = - \int Wy_o Da_2 \exp \left(- \frac{\gamma a_{21}}{\theta} \right) \xi d\Omega$$

지배 방정식의 finite element 구성식으로부터 구한 Fig. 3의 요소 단계(element level)의 14*14행렬의 목록을 Fig. 4와 Table 1에 표시하였다. 요소별 비선형 대수 방정식인 finite element 행렬식의 프로그램 계산은 Newton-Raphson 방법과 Predictor/Multicorrector algorithm을 사용하였으며 선형과 비선형 대수방정식을 푸는 수치 연산 과정 설명은 문헌[18]에 상세히 기술되어 있다.

7. 결과 및 고찰

산 또는 알칼리성 조촉매를 첨가하여 촉매 활성이 다르게 제조한 V_2O_5 - TiO_2 의 이중 촉매층내에서 o-xylene을 산화시켜 무수프탈산을

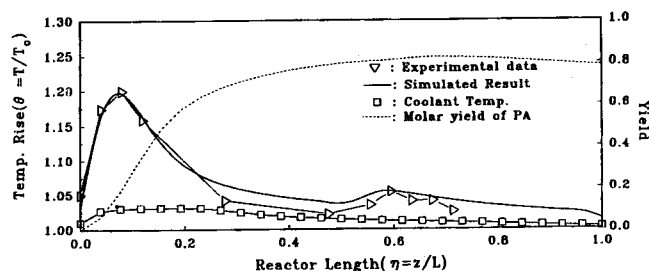


Fig. 5. Axial temperature and yield profiles for profiled-catalytic activity (yield=78.92 %, conversion=98.29 % with $F_1=1.0$, $F_2=2.0$; air/o-x=20 : 1; initial temp.=354.2 °C).

합성하는 반응기를 정상 상태 조업하에서 4개월 후에 실측한 온도는 Fig. 5와 6의 Δ -로 표시된 분포이다. 반응물의 유입온도(T_o)와 냉매의 유입온도(T_w)는 동일하며 흐름은 상호 향류 조작이다. Fig. 5에서 반응물의 온도는 o-xylene의 높은 발열 반응 때문에 반응기 상부층 촉매 입구에서 급격히 증가하여 입구로부터 $\eta=0.079$ 높이에서 열점이 생기며 그 이후 높이에서는 온도가 급격히 감소하다가 상부 촉매층보다 활성이 높은 하부 촉매층 $\eta=0.59$ 위치에서 이차 열점이 형성된 후 반응기 출구까지 서서히 온도가 감소하면서 냉매의 유입 온도에 접근하고 있다. 하부 촉매층에서 이차 열점이 생기는 이유는 하부 촉매층보다 활성이 낮은 알칼리성의 상부 촉매층에서 알칼리성의 o-xylene 반응물의 흡착 감소로 인한 소량의 미반응 o-xylene이 하부 촉매층에서 다시 산화 반응을 일으키기 때문이다. 냉매의 온도는 반응기 출구에서 서서히 증가하여 반응기 입구 영역에서 반응물 온도 상승과 함께 반응기 입구로부터 일차 열점이 생기는 반응기 길이, $\eta=0.079$ 전에 4.5 °C 증가한 후 반응기 길이에 따라 감소하고 있다. 하부 촉매층의 이차 열점은 소량의 미반응물의 산화발열량이 적기 때문에 냉매의 온도 변화에는 큰 영향을 끼치지 못한다. 활성이 다른 두 촉매층내에서 반응물(o-xylene)과 생성물(PA)의 흡착 특성에 의한 산화 반응기의 실측 온도 분포는 반응기 모델식을 수치 모사하는데 기준이 된다.

유사 균일상 모델 식 (9)-(12)의 해를 구하기 위한 각종 매개 변수 값들은 무수프탈산 제조 공정의 실측된 온도 분포에 대하여 Table 2에 주어진 정상 상태 조업 조건과 상·하 촉매층에 대한 반응 속도 상수 안의 빈도 인자, 활성화 에너지, 반경 방향의 유효 열전도도 및 반응기 벽에서의 총괄 열전달 계수를 기준 논문[2]에 주어진 값을 출발값으로 하여 실험적으로 측정된 온도 분포에 대한 최적 data fitting으로부터 구하여 Table 3에 수록하였다.

충전층내의 압력 강하에 의한 A(o-xylene)와 B(PA)의 농도 변화와 반응기내에서 반응물 온도 변화에 의한 유량을 고려하기 위하여 모델식과 동시에 Ergun 식[17] 및 이상 기체 방정식을 각각 사용하였다. 이중 촉매층의 수율, 선택도, 전하율, 열점 온도 및 상대 활성

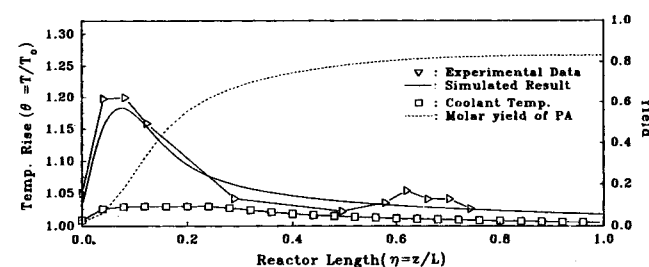


Fig. 6. Axial temperature and yield profiles for uniform catalytic activity (yield=84.43 %, conversion=94.32 %, $F_1=1.0$, $F_2=1.0$, air/o-x=20 : 1, initial temp.=345.2 °C).

Table 2. Parameters and their values for model simulation

Operation condition	Inlet temperature T_0	160-180 °C
	Inlet pressure P_0	500 MBG
	Flow rate of feed	3-6 Nm ³ /hr
	Outlet temperature	356/365 °C
	Inlet concentration	3-6 wt% of o-xylene in air
Catalyst	Gas phase specific heat	1.134(kJ/kg·K)
	o-Xylene/air ratio	1:(16-20)
	Salt temperature	350-370 °C
	Upper layer height of the catalyst bed	1.4 m
	Lower layer	1.18 m
	Tube diameter	0.025 m
	Tube length	3.20 m
	Number of tubes	20,000
	Bed porosity	0.7
	Bulk density	2600 kg/m ³
Coolant	Specific heat	1.567 kJ/kg·K
	Density	1760 kg/m ³
	Inlet temperature	340-370 °C
	Outlet temperature	345-375 °C
	Flow rate	6000-10000 m ³ /hr
Heat of reaction	ΔH_1	1.125 E6 kJ/kmol
	ΔH_2	3.276 E6 kJ/kmol
	ΔH_3	6.514 E6 kJ/kmol
Reactor size	Cross section area of ring	25.57 m ²
	Cross section area of tubes	13.3 m ²
	Coolant flow area	12.3 m ²
	Heat transfer length	1832 m
	Heat transfer area per unit volume	149 m ⁻¹

도값은 최적 적합 시행 오차법의 계산에 의해 구하여 그 값들을 Table 4에 수록하였다. 이중 촉매층의 상대 활성화도 분포는 반응 속도 식의 반응 속도 상수(k_0)에 곱하는 두 촉매층의 활성화도 인자(activity factor)인 F_1 과 F_2 로 정의하였다.

활성이 다른 V_2O_5 - TiO_2 이중 촉매층에서 공기에 의한 o-xylene의 산화 반응으로부터 무수프탈산을 제조하는 소위 이중층 촉매 반응기의 모델식을 Table 2와 3에 주어진 조작 조건과 매개 변수값들을 이용하여 실제 PA 제조 공장의 반응기에서 측정된 온도 분포에 일치하게끔 모사한 반응물의 온도와 농도 분포 및 냉매의 온도 분포는 Fig. 5와 같다.

공기/o-xylene 비를 20:1, 유량을 4.0 Nm³/hr, 그리고 유입 반응물의 온도를 354.20 °C로 하여 PA 제조 공장에서 o-xylene의 전화율이

Table 3. Estimated parameters from model simulation

	Upper layer	Lower layer
Arrhenius type rate constant [s ⁻¹]	$k_{01}=2.154 \times 10^8$	$k_{01}=4.304 \times 10^8$
	$k_{02}=2.411 \times 10^8$	$k_{01}=4.817 \times 10^8$
	$k_{03}=9.026 \times 10^7$	$k_{01}=1.803 \times 10^8$
Activation energy of reaction [kJ/kmol]	$E_1=8.468 \times 10^4$	$E_1=8.468 \times 10^4$
	$E_2=8.848 \times 10^4$	$E_2=8.848 \times 10^4$
	$E_3=8.971 \times 10^4$	$E_3=8.971 \times 10^4$
Radial thermal diffusivity [KJ/m·s·K]	9.35×10^{-3}	9.35×10^{-3}
Overall heat transfer coefficient [KJ/m ² ·s·K]	2.0	2.0

Table 4. Comparison between measured and predicted values for dual catalyst system

		Upper layer	Lower layer
Hot spot[°C]	observed	423.40 °C	373.10 °C
	predicted	423.87 °C	373.25 °C
Conversion[%]	observed		99.99
	predicted		98.29
Selectivity[%]	observed		78.80
	predicted		80.29
Yield[%]	observed		78.80
	predicted		78.92
Relative activity-profiled predicted		1	2

99.99 %, PA의 수율이 78.80 %, 냉매의 유입 및 유출 온도, 상부와 하부 촉매층에서의 열점과 일치하게끔 두 촉매층의 활성화도값(F)을 변화시키면서, 시행 오차법으로 모사한 결과 상부 촉매층(0.0-0.65 m) 0.0 $\leq\eta\leq$ 0.25 영역에서 예측온도 분포는 실측 온도 분포에 대하여 일치하였으나, $\eta>0.25$ 영역에서 예측된 온도는 실측된 온도보다 약간 높게 계산되었다.

촉매 활성이 낮은 값의 상부 촉매층에서 열점 온도는 $\theta=1.20(423.40$ °C)이며, 활성이 높은 값의 하부층 촉매상에서 미반응물(o-xylene)의 산화에 의한 온도 상승은 $\theta=1.053(373.10$ °C)를 나타내고 있다. 이중 층 온도 분포에 상당하는 농도(PA의 수율)는 반응기 출구에서 실측한 PA의 수율 78.80 %와 o-xylene의 전화를 99.99 %에 최대한 근접시킨 분포로서 수율만 점선(---)으로 표시하였다. 이와 같이 실측한 전화를, 수율, 두 개의 열점, 냉매의 유입 및 유출 온도에 대한 최적 적합으로부터 상부 촉매층과 하부 촉매층의 최적 상대 활성화도값 $F_1=1.0$ 와 $F_2=2.0$ 값을 구하였다.

상부 촉매층보다 활성이 높은 하부 촉매층의 $\eta=0.59$ 에서 낮은 온도 상승은 반응물(o-xylene)이 상부층에서 거의 모든 반응이 진행되고 소량의 미반응 o-xylene이 하부 촉매층에서 산화 반응을 일으키기 때문이다. 같은 조건과 전화를, 수율 및 냉매의 온도와 일치하는 예측 온도 분포는 실측 온도 분포에 잘 일치하였으며, 이때 Table 2와 3에서 주어진 조업 조건, 매개 변수값 및 상대 활성화도값을 사용하여 모사한 모델식의 특성과 생산 공장에서 측정된 온도 분포의 특성은 Table 4에 비교하였다. Table 4와 Fig. 5에서 이중 촉매층의 모사 결과의 전화율과 실측된 값은 약간의 편차를 보이지만 열점 및 수율은 거의 일치함을 보여준다. 그러므로, 온도 분포에 상당하는 농도는 반응기의 입출구 경계 조건에 거의 일치하여 분포되었다.

활성이 다른 이중 촉매층 반응기가 높은 발열 반응을 수반하는 반응계의 열점 억제에 어느 정도의 영향을 가지는가를 알기 위하여, 같은 조업 조건과 Table 2와 3의 매개 변수값을 이용하여 두 개의 균일 활성 반응기, 즉 이중층 촉매 반응기의 상부 촉매층과 같은 활성화도($F=F_1=F_2=1.0$)와 이중층의 전화를 및 수율에 최대한 근접시켜 구해진 활성화도($F=F_1=F_2=1.24$)를 가지는 각각의 단일 촉매층 반응기의 성능을 모사한 온도 분포를 상부 촉매층의 활성화도($F=1.0$)와 하부 촉매층의 상대 활성화도($F_2=2.0$)의 이중층 반응기에서 실측한 온도 분포에 대하여 Table 5, Fig. 6 및 7에 비교하였다. 각각의 단일 촉매층 반응기의 전화율과 수율이 이중 촉매층에서 o-xylene의 전화율(98.29 %) 및 PA의 수율(78.92 %)과 가능한 일치할 수 있도록 온도 분포를 모사한 결과 예측 가능한 바와 같이 $F=F_1=F_2=1.0$ 의 단일 촉매층 반응기 입구 영역($0\leq\eta\leq 0.2$)에서 열점 온도는 이중 촉매층의 상부층에서 생기는 온도 열점보다 조금 낮은 온도로 분포되었으며, $F=F_1=F_2=1.24$ 의 단일 촉매층 반응기의 입구 영역($0\leq\eta\leq 0.25$)에서 열점 온도는 이중 촉매층의 상부층의 온도 분포보다 매우 높은 온도

Table 5. Comparison of activity changes for single catalyst system

		$F=F_1=F_2=1.0$	$F=F_1=F_2=1.24$
Hot spot[°C]	predicted[°C]	417.62 °C	459.55 °C
Conversion[%]	predicted[°C]	94.32	97.74
Selectivity[%]	predicted[°C]	89.51	80.49
Yield[%]	predicted[°C]	84.43	78.68
Relative activity-profiled predicted		1.0	1.24

분포로 묘사되었다. 그러나, ($0 \leq \eta \leq 0.25$) 영역에서 $F=F_1=F_2=1.0$ 의 단일 촉매층 반응기의 온도 분포와 열점은 $F_1=1.0$ 과 $F_2=2.0$ 의 이중 촉매층 반응기에서 온도 분포와 열점보다 약간 낮게 분포되었으며, $\eta \geq 0.25$ 영역에서 두 개의 단일층의 온도 분포는 잘 일치하였다. 이상과 같이 실측한 이중 촉매층 반응기의 열점 크기와 온도 분포에 상당하는 $F=F_1=F_2=1.0$ 의 균일 활성 단일층 반응기의 농도 분포와 전화율은 94.32 %이고 수율은 84.43 %이며 $F=F_1=F_2=1.24$ 인 균일 활성 단일층 반응기의 전화율은 97.74 %, 그리고 수율은 78.68 %이다. 촉매층의 상대 활성도가 $F=F_1=F_2=1.0$ 인 단일층 촉매 반응기보다 높은 상대 활성도($F=F_1=F_2=1.24$)의 단일 촉매층 반응기는 보다 높은 열점 온도($\theta=1.30$; $T=459.55$ °C)를 생성시킴으로써 높은 전화율(97.74 > 94.32 %)을 나타내고 있으나 더 낮은 수율(78.68 % < 84.43 %)을 나타내고 있다. 이 현상은 높은 반응 온도는 전화율을 높게 하지만 다른 부반응(반응물 및/또는 생성물의 CO , CO_2 로 산화)을 일으켜 주생성물의 수율을 감소시키는 예상한 바의 결과이다. 그러나, 촉매층의 상대 활성도가 $F_1=1.0$ 과 $F_2=2.0$ 인 이중 촉매층 반응기는 $F=F_1=F_2=1.0$ 의 단일 촉매층보다 더 높은 전화율을 보여주지만 수율은 오히려 낮은 값을 나타내고, $F=F_1=F_2=1.24$ 의 단일 촉매층 반응기의 전화율과 수율에 대하여 거의 비슷한 값을 가지는 성능을 가지고 있다. 따라서, 균일 활성도의 단일층 촉매 반응기와 불균일 활성도의 이중층 촉매 반응기의 성능(전화율과 수율)을 갈게 할 수 있는 이중층 반응기의 장점은 단일층 반응기에서 높은 열점 온도를 억제시켜 안전 조업을 보장할 수 있다.

균일 활성의 단일 촉매층($F=F_1=F_2=1.24$)에서 o-xylene의 전화율(97.74 %) 및 PA의 수율(78.68 %)은 활성이 다른 이중 촉매층의 전화율 및 수율에 최대한 근접시킨 결과이다. 그러나, 단일 촉매층의 전화율과 수율을 이중 촉매층의 값과 일치하게 묘사할 수 있는 계산은 불가능하였다. 따라서, 단일 촉매층의 최적 수율에 상당하는 최적 전화율은 실측 또는 이중 촉매층의 전화율보다 낮은 값을 알 수 있다. 그러나, 상대 활성도가 1.24로 균일한 단일 촉매층은 이중 촉매층 반응기내의 상부 촉매층에서 일어나는 열점($T_{H_s}=423.40$ °C)보다 높은 열점 온도인 459.55 °C를 나타내고 있다. 따라서, 이중 촉매층은 하부 촉매층의 높은 활성이 미반응물을 완전 산화하고 전화율을 높이지만 단일 촉매층은 높은 열점에도 불구하고 미반응물이 완전 산화하지 못하고 촉매층을 따라 반응기 출구를 통과하므로 전

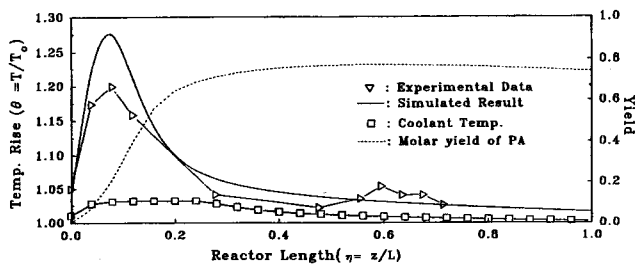
Fig. 7. Axial temperature and yield profiles for uniform catalytic activity (yield=78.68 %, conversion=97.74 %, $F_1=1.24$, $F_2=1.24$, air/o-x=20 : 1, initial temp.=354.2 °C).

Table 6. Comparison of simulated data due to catalyst deactivation

Operating time	Hot spot[°C]		Conversion [%]	Yield [%]	Relative activity-profiled predicted	
	Upper	Lower			F_1	F_2
Fresh catalyst	431.99	373.18	98.73	76.83	1.06	2.02
2 months	424.93	373.38	98.39	78.51	1.01	2.01
7 months	419.99	373.51	98.06	79.76	0.97	1.98
13 months	414.00	373.85	97.52	81.33	0.92	1.97

화율이 이중층에 비해 낮다. 활성도를 1.0으로 한 경우는 활성도를 1.24로 한 경우에 비해 열점의 감소에 기인하여 전화율은 감소하고 상대적으로 수율은 증가하였다.

단일 촉매층과 이중 촉매층에서 냉매의 온도 분포는 반응기 출구로부터 반응기 입구 영역의 열점이 생기는 위치까지 증가하고 있다. 이중 촉매층보다 36.15 °C 높은 단일 촉매층 열점 영역에서 냉매의 온도 분포가 이중 촉매층의 열점 온도에서 냉매의 온도 분포와 거의 같은 현상은 냉매의 유량이 크고 열용량이 크기 때문에 열점 상승 온도 36.15 °C 차이는 냉매의 온도 변화에 크게 영향을 주지 않음을 알 수 있다.

단일 촉매층 반응기는 매개 변수 감응도 때문에 자칫 500 °C 이상의 열점 온도를 유발하여 촉매의 활성이 급격히 감소[12]할 수 있는 위험성을 가지고 있음을 알 수 있다.

Fig. 8은 촉매의 활성이 시간의 경과에 따라 감소하는 것을 나타낸 것으로서, 기호(Δ , \square , \bullet , \circ)는 실험 데이터를 나타내고, 실선(—)은 실험결과에 최적 적합시킨 수치 묘사한 결과이다. 수치 묘사는 상하 촉매의 활성도를 시행 오차법에 의해 실험 데이터에 최적 적합시켜, 추정된 상대 활성도의 값은, 기준 최적 적합 그래프인 Fig. 5의 상부 촉매층의 활성도를 $F_1=1.0$ 으로 가정했을 때 구한 상대적인 활성도 값으로 Table 6에 수록하였다. 시간의 경과에 따라 고발열 반응에 의한 고온으로 인하여 촉매의 불활성화가 일어나 촉매 활성이 떨어지고, 그 결과로서 열점 위치에서 온도와 전화율이 감소한다.

Fig. 7의 단일 촉매 충전층 반응기의 비정상상태 거동을 Fig. 9에 도시하였다. Fig. 9에서 X축은 무차원 반응기의 길이를, Z축은 온도 상승을, Y축은 중심 대칭의 변경 방향의 무차원 위치를 나타낸 것으로서 center는 반응기의 중심을, $\xi=1.0$ 은 반응기의 벽을, 그리고 $\xi=1.2$ 는 냉매 부분을 나타낸다. 시간의 경과에 따라 반응기 입구에서 반응이 일어나기 시작해 온도 상승의 폭이 점점 커지며, 충분한 시간이 흐르면 정상 상태의 온도 분포 곡선을 이루게 된다. 고발열 반응에 의해 발생한 열이 냉매 쪽으로 전달될 충분한 시간적인 여유를 갖지 못하여 반응기 중심에서 온도 상승 폭이 가장 크고 반응기의 벽쪽으로 갈수록 냉매와의 열교환이 원활하여 온도 상승 폭은 가장 작게 나타난다.

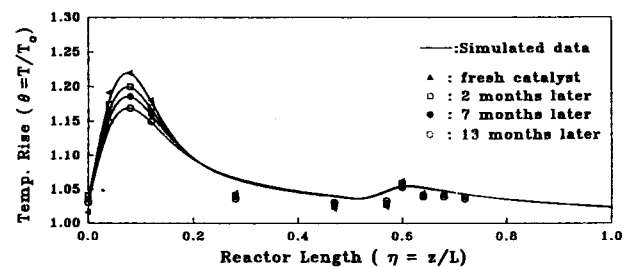


Fig. 8. Changes of temperature profiles for catalyst deactivation in a dual-catalytic fixed-bed reactor.

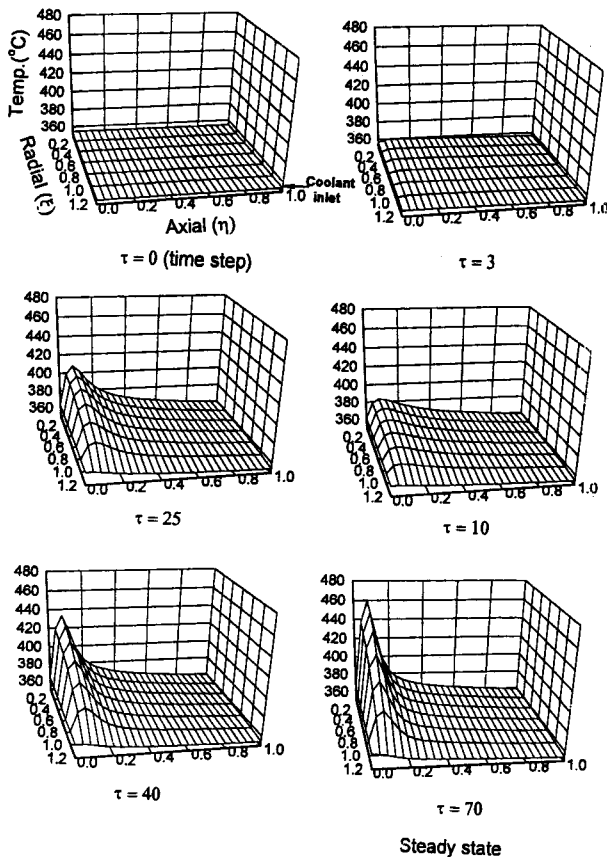


Fig. 9. Unsteady to steady state temperature profiles.

8. 결 론

본 연구는 V_2O_5 - TiO_2 촉매의 활성이 균일한 단일 촉매층과 활성이 불균일한 이중 촉매층 반응기내에서 공기(산소)에 의한 o-xylene의 산화로부터 무수프탈산을 합성하는 유사 균일상 모델에 Finite Element Method를 사용하여 진행되었으며 수치 모사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 모델식의 FEM 구성은 실제 PA생산 공정의 이중 촉매층에서 실측한 온도 분포와 이에 해당하는 농도의 경계 조건 및 냉매의 경계 조건을 만족시킬 수 있는 예측 FEM 해를 생성시켰다.
- (2) 이중 촉매층 반응기의 실측 온도 분포에 대해 시행 오차법에 의한 최적 적합으로부터 최적 매개 변수값들을 구할 수 있었다.
- (3) 이중 촉매층 반응기는 실제 생산 공정에서의 전화율, 수율 및 냉매의 온도의 경계 조건을 만족하였고, 안전 조업을 할 수 있도록 과도한 열점 온도 상승을 억제하는 역할을 하였다.
- (4) 이중 촉매층과 같은 전화율 및 수율을 얻을 수 있는 활성이 균일한 단일 촉매층은 과도한 열점을 생성시킴으로써 온도나 농도의 일방 질주(runaway)와 매개 변수 감응도(parametric sensitivity)에 의한 불안전성을 지니고 있다.
- (5) 이중 촉매층은 단일 촉매층($F=F_1=F_2=1.24$)보다 촉매층 입구에서 과도한 열점 온도 상승을 억제함으로써 안전 조업을 가능하게 하며 촉매 수명을 연장하게 할 수 있다.

감 사

본 연구는 (주)LG화학의 연구비 지원하에 수행되었으므로 PA 공

장장 이하 관계자, LG 중앙연구소 관계자 및 본사 성재갑 부회장님 께 깊은 감사를 드립니다.

사용기호

- A : heat transfer area per unit volume [m^{-1}]
 B_1 : dimensionless adiabatic temperature rise of reaction 1
 B_3 : dimensionless adiabatic temperature rise of reaction 3
 B_i : Biot number
 C_A : concentration of o-xylene [$kmol/m^3$]
 C_{A0} : inlet concentration of A [$kmol/m^3$]
 C_B : concentration of phthalic anhydride [$kmol/m^3$]
 C_p : specific heat [$kJ/kg \cdot K$]
 C_p^* : dimensionless volumetric heat capacity
 Da_i : Damköhler number($i=1, 2, 3$), defined in Eq. (11)
 D_{er} : diffusion coefficient [m^2/s], defined in Eq. (11)
 d_p : particle diameter [m]
 E_i : activation energy of reaction i ($i=A, B, C$) [$kJ/kmol$]
 F : relative activity
 $(-\Delta H_i)$: heat of reaction i [$kJ/kmol$]
 k_i : Arrhenius type rate constant($i=1, 2, 3$) [s^{-1}]
 k_{0i} : pre-exponential factor($i=1, 2, 3$) [s^{-1}]
 L : reactor length [m]
 Pe_H : radial heat Peclet number, defined in Eq. (9)
 Pe_M : radial mass Peclet number, defined in Eq. (11)
 R_G : gas constant [$kJ/kmol \cdot K$]
 R_r : radius of reactor tube [m]
 r : radius coordinate [m]
 r_i : rate of i -th reaction($i=A, B, C$) [$kmol/m^3 \cdot s$]
 T : temperature [K]
 T_c : temperature of coolant [K]
 T_o : inlet fluid temperature [K]
 t : time [s]
 U : overall heat transfer coefficient [$w/m^2 \cdot K$]
 u_c : coolant velocity [m/s]
 u_f : fluid velocity [m/s]
 u_o : inlet fluid velocity [m/s]
 u^* : dimensionless fluid velocity
 y_o : mole fraction of oxygen
 z : axial coordinate [m]

그리스 문자

- τ : dimensionless time, defined in Eq. (19)
 θ : dimensionless temperature, defined in Eq. (19)
 θ_c : dimensionless coolant temperature, defined in Eq. (19)
 ϕ_1 : dimensionless concentration of A, defined in Eq. (19)
 ϕ_2 : dimensionless concentration of B, defined in Eq. (19)
 ε : void of bed
 ξ : dimensionless radius coordinate, defined in Eq. (19)
 ρ : density [kg/m^3]
 λ_{er} : effective radial thermal conductivity [$kJ/m \cdot s \cdot K$]
 γ : Arrhenius number, defined in Eq. (19)
 Ω : $\eta \cdot \xi$
 η : dimensionless axial coordinate, defined in Eq. (19)

첨자

- A : o-xylene
 B : phthalic anhydride
 c : coolant
 e : effective
 f : fluid
 i : A, B, C or 1, 2, 3
 o : initial
 m : mixture
 s : solid

참고문헌

- Vän Welsenaere, R.J. and Froment, G.F.: *Chem. Eng. Sci.*, **25**, 1503(1970).
- Froment, G.F.: *Ind. Eng. Chem.*, **59**, 18(1967).
- Nikolov, V., Klissurski, D. and Anastsov, A.: *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **23**, 319(1991).
- Wellauer, T.P., Cresswell, R.L. and Newson, E.J.: *Chem. Eng. Sci.*, **41**(4), 765(1986).
- Pirkle, J.C. Jr. and Wachs, I.E.: *Chem. Eng. Progr.*, **Aug.**, 29(1987).
- Pirkle, J.C. Jr., Reyers, S.C., Hagen, P.S., Kheshgi, H. and Schiesser, W.E.: *Compt. Chem. Engng.*, **11**(6), 737(1987).
- Sczypek, J., Grzesik, M., Galantowicz, M. and Solinski, J.: *Chem. Eng. Sci.*, **40**, 611(1985).
- Giudice, S.D. and Trotta, A.: *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 697(1978).
- Mills, P.L., Lai, S.S. and Dudukovic, M.P.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **24**, 64(1985).
- Mills, P.L., Lai, S., Dudukovic, M.P. and Ramachandru, P.A.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 191(1988).
- Mills, P.L., Lai, S. and Dudukovic, M.P. and Ramachandr, P. A.: *Comput. Chem. Eng.*, **12**, 37(1988).
- Calderbank, P., Chandrasekharan, K. and Fumagalli, K.: *Chem. Eng. Sci.*, **32**, 1435(1977).
- Nikolov, V.A. and Anastsov, A.I.: *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 1291(1992).
- Papageorgiou, J.N., Abello, M.C. and Froment, G.F.: *Appl. Catal.*, **120**, 17(1994).
- Carberry, J.J. and White, D.: *Ind. Eng. Chem.*, **61**, 27(1969).
- Courtine, P. and Vejux, C.R.: *Acad. Sci. Paris*, **286c**, 135(1978).
- Ergun, S.: *Chem. Eng. Progr.*, **48**, 89(1952).
- Jeong Park, Y.O.: Ph. D. thesis, Aug., 1989, University of Houston.
- Stefano, D.G. and Antonio, T.: *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 697(1978).